

## ガス状炭化水素およびアルコール水溶液に対する超音波の影響

萩 原 滋 子

### The Effect of Ultrasonic Waves on Aqueous Solutions of Dissolved Gaseous Hydrocarbons and some Alcohols

SHIGEKO HAGIWARA

In order to study chemical changes under the irradiation of ultrasonic waves, aqueous solutions of dissolved methane, ethylene, acetylene, methanol, ethanol, and iso-propanol were prepared in a variety of concentrations. The irradiating, ultrasonic wave was of 304kc at a power of 30~80W, and the irradiations were made at room temperature.

The number of products increased along with the temperature and wave intensity. These decomposition reactions could be connected inferentially to the action of OH radicals produced from the decomposition of water in the ultrasonic wave cavitation.

#### I 緒 言

筆者らはこれまでに超音波の化学的作用を知るためにハロゲン化合物を含む脂肪族、芳香族等種々の炭化水素やその他染料の各水溶液を試料として幾つかの実験を行ない、検討を試みた<sup>1)2)</sup>。

この結果、これ等は超音波の照射によって生ずる空洞の気相中に入り得る溶質分子の水溶液では分解反応はほとんどの場合0次反応速度で進行しており、超音波の照射に伴って生ずる水中空洞内の気相中で起る熱分解反応であり、また染料のごとき蒸気圧の低い不揮発性の分子量の大きいものでは、液中よりこの空洞気相中に溶質分子が入り込み難いため、水分解より生じ、水中に拡散したOH radicalの分子攻撃による1次の反応が起るものと考えられ、またあるものはこの両反応の競争反応として現われるものと推測した<sup>3)</sup>。

これまでに超音波照射下におけるガス状炭化水素水溶液についての変化はアセチレンより $\text{CH}_3\text{CHO}$ の生成について以外全く研究されておらず、またアルコールについては超音波反応阻止作用の面からは調べられている<sup>4)</sup>が、アルコール自身の超音波照射の影響についての研究は少ない<sup>5)6)</sup>。そこで今回はメタン、エチレン、アセチレンおよびメタノール、エタノール、イソプロパノールのそれぞれに対する超音波の影響の検討を行なったのでこれについて報告する。

#### II 実験方法

1) 試 料 本実験に使用したメタン、エチレンは市販ガスを、アセチレンはカルシウムカーバイドに水を滴下し、これを発生させ、重亜硫酸ナトリウムの2規定水溶液に通じて洗気捕集したものを用いた。

アルコールはMerck社のスペクトル用メタノール、エタノール、イソプロパノールを使用した。

2) 超音波発生装置 超音波工業製 USV-150V-4A 広帯域超音波発振機を使用し、振動子は振動数 304kc 円筒リング状チタン酸バリウム振動子（外径 38mm, 内径 20mm, 高さ 30mm）を用いた。

3) 分 析 超音波照射後の分解生成物の分析は島津製 GC-2C 型・FID-1B 型水素炎ガスクロマトグラフ装置を用いて炭化水素などの定量・定性分析を行ない、また日立製 139 型分光光度計でアルデヒドの分析を行なった。

4) 操 作 前報<sup>2)</sup>同様、円筒リング状振動子中に試料 5ml を入れて密栓した反応管をそう入支持し、振動子入力、照射時間、照射温度を変化させて超音波の照射を行なう。この際、振動子は絶縁油につけ、これをさらにクールニックス恒温水槽中に支持し、試料温度が一定になるよう留意した。

照射後の試料は気相部分、液相部分のそれぞれ適量を密栓した反応管より注射器で採取し、分解反応生成物で

**Table 1.** Gas chromatogram (Flame ionization detector) of sonolysis products in aqueous solutions of gaseous hydrocarbons and alcohols.

Column diam×length (cm×cm)	Carrier gas (ml/min)	Column temperature (°C)	Sonolysis products
Polyethylene glycol 6000 (0.3×300)	N <sub>2</sub> (30)	60	CH <sub>4</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> mix., C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> ~C <sub>8</sub> , CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>3</sub> CHO
Activated alumina (0.3×225)	N <sub>2</sub> (30)	50	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
ββ'-oxydipropionitrile+ Dimethyl sulfolane Support : A. alumina (0.3×75+0.5×73)	N <sub>2</sub> (30)	25	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
ββ'-oxydipropionitrile (0.3×225)	N <sub>2</sub> (30)	45	CH <sub>4</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> mix., C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ·C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> mix., C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> ~C <sub>8</sub>
Diethylphthalate (0.3×300)	N <sub>2</sub> (30)	25	CH <sub>4</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> mix., C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ·C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> mix., <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>

ある炭化水素を Table 1 の概要に示した条件のガスクロマトグラフにより分析し、さらに液相部分を用いてアルデヒドを光电比色法により分光光度計で比色分析した。なおホルムアルデヒドは中性でアセチルアセトンとアンモニウム塩を作用させて生じるジアセチルジヒドロルチジンの黄色を波長 412mμ で測定し<sup>7)</sup>、また Simon 試薬を用いてアセトアルデヒドの定性分析<sup>8)</sup>を行なった。

### III 実験結果および考察

#### A. ガス状炭化水素水溶液

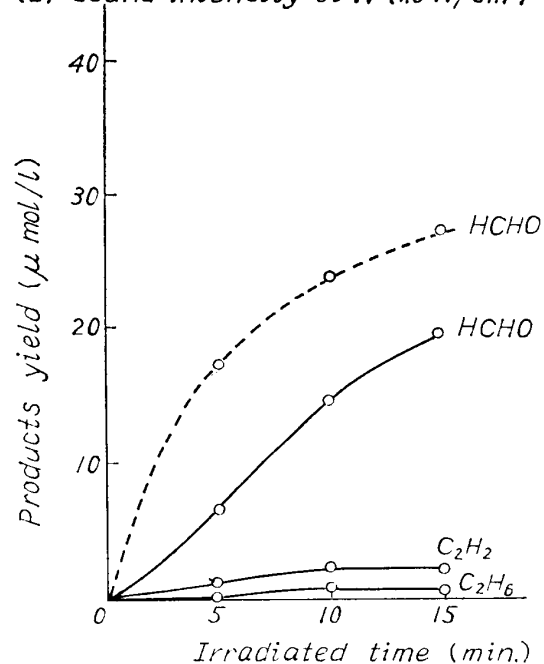
##### 1) メタン

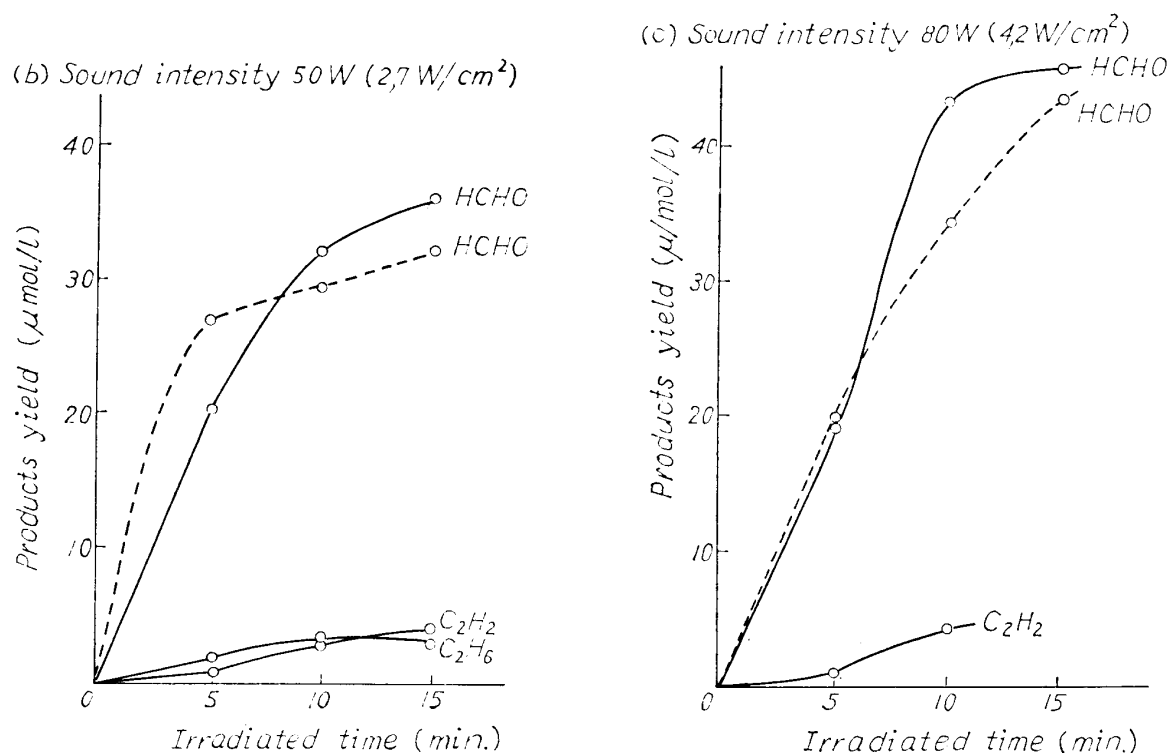
試料濃度 3.3mmol/l のメタン水溶液に対して 15°C に おいて 304kc の超音波を 30W, 50W, 80W と強度 (振動子入力) を変えて照射した。この時に生じる分解生成物のうち生成量の多い HCHO を対象とし、その他に C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の各生成量を照射時間に対してプロットしたものを Fig. 1 (a), (b), (c) に示した。

これによると超音波強度を強めることにより各生成量は増大する。

これまでに揮発性有機物質水溶液の超音波分解では、キャビテーション気泡中においては大体 0 次反応速度で反応が進行することが知られている。ところで Fig. 1 (a) のごとく超音波強度の弱いところでは照射時間に対してその生成量はほぼ比例しており、0 次反応に従うよ

うであるが、これを Fig. 1 (b), (c) と合わせて検討してみると、特に HCHO 生成に明らかなようにこの時間曲線は総て S 字型曲線の傾向を示し、これは緩慢に生成される触媒、この場合は水が超音波照射により分解されて生成される OH radical によりメタンの分解反応が促進されていることを示すものと考えられる。ことに強度

(a) Sound intensity 30W (1.6W/cm<sup>2</sup>)



**Fig. 1.** Effect of sound intensity on products in aqueous methane solution.  
 $[\text{CH}_4] = 3.3 \text{ mmol/l}$   
 $[\text{CH}_4] = 1.1 \text{ mmol/l}$  (broken line)  
 Frequency : 304kc  
 Irradiated temp. : 15°C

が大となると生成される OH radical 濃度も大となり、このことがはっきりと認められる。

なお、Table 2 に 15°C において 50W の超音波を照射した場合に検出した分解生成物を示した。

**Table 2.** Sonolysis products in aqueous solution of methane.

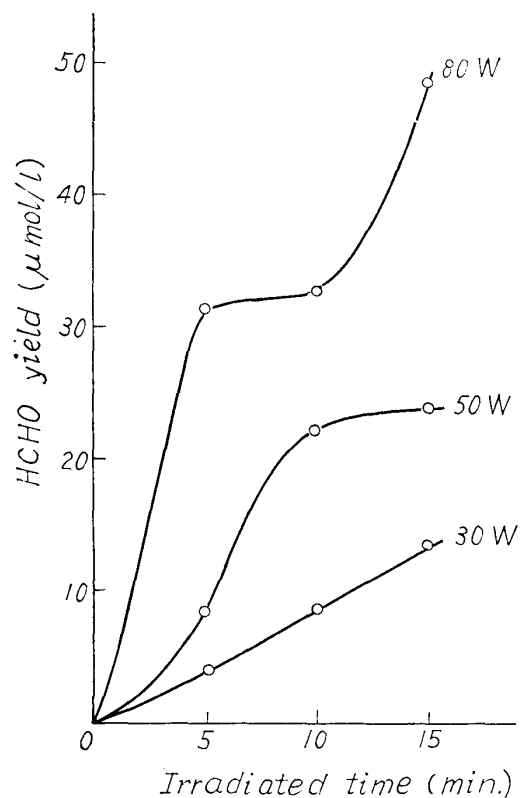
Frequency : 304kc  
 Sound intensity : 50W (2.7W/cm²)  
 Irradiated temp. : 15°C

Methane initial conc. (mmol/l)	Irradiated time (min)	Products yield ( $\times 10^{-2} \text{ mol\%}$ )					
		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	HCHO
3.3	5	1.70	2.67	—	trace	1.03	62.2
	10	7.87	4.09	2.14	0.36	trace	98.0
	15	10.45	4.21	4.37	0.30	3.06	114.5

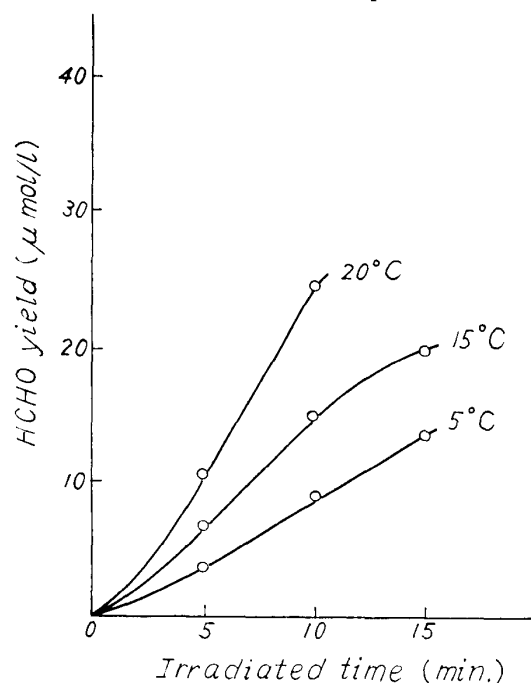
また試料濃度が低い場合 (1.1mmol/l) の HCHO の生成量を Fig. 1 に点線で示しているが、超音波強度の弱い場合および照射初期における生成量は濃度の高い場合よりも多い。これもキャビテーション気泡中の OH radical 濃度が大きくなるためと考えられる。Fig. 2 に 5°C での超音波強度と HCHO 生成量の関係を示したがこれによるとさらに明瞭にこれを知ることが出来る。

次に恒温槽温度を 5~20°C の範囲で変化させた結果を

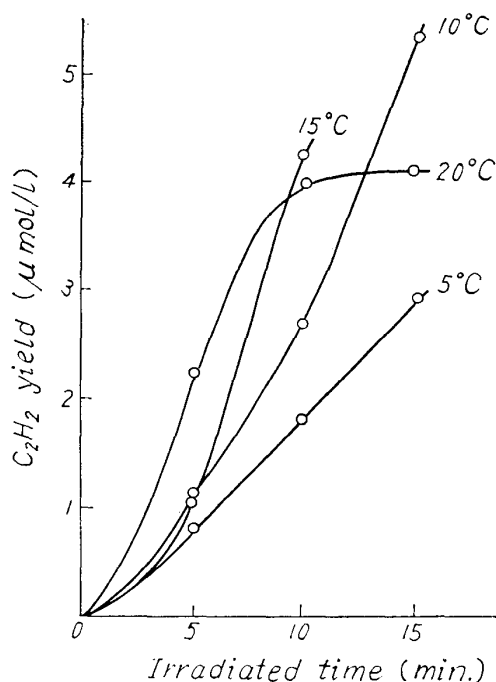
HCHO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> について Fig. 3, Fig. 4 に示したが、いずれの場合も温度の高い方の生成量が増加している。ただし先の超音波強度のところで述べたと同様温度が低い程生成量と時間の関係は直線的となり温度が高まるに従って S 字型曲線の傾向をもつようになり、温度の上昇によっても OH radical 濃度が相当大となり触媒作用が強まることが推測出来る。



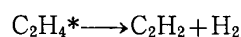
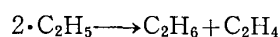
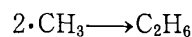
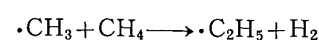
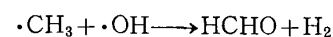
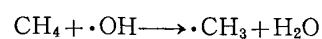
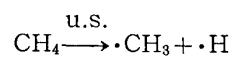
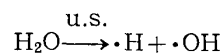
**Fig. 2.** Effect of sound intensity on HCHO yield in aqueous methane solution.  
 $[\text{CH}_4] = 3.3 \text{ mmol/l}$   
 Frequency : 304kc  
 Irradiated temp. : 5°C



**Fig. 3.** Effect of irradiated temperature on HCHO yield in aqueous methane solution.  
 $[\text{CH}_4] = 3.3 \text{ mmol/l}$   
 Frequency : 304kc  
 Sound intensity : 30W (1.6W/cm<sup>2</sup>)



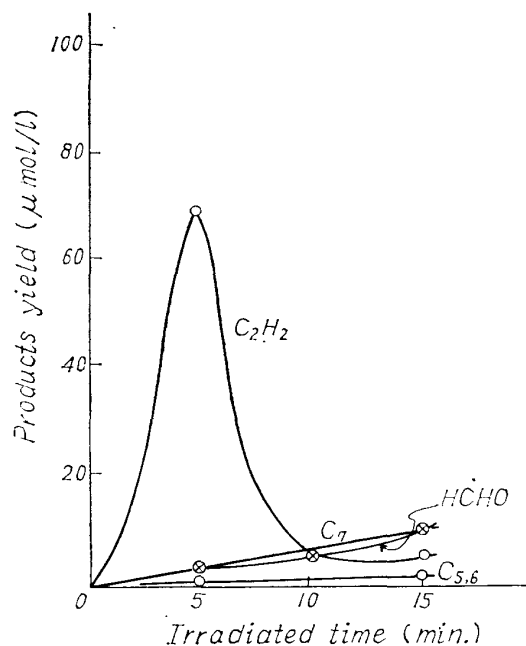
**Fig. 4.** Effect of irradiated temperature on  $\text{C}_2\text{H}_2$  yield in aqueous methane solution.  
 $[\text{CH}_4] = 3.3 \text{ mmol/l}$   
 Frequency : 304kc  
 Sound intensity : 80W (4.2W/cm<sup>2</sup>)



## 2) エチレン

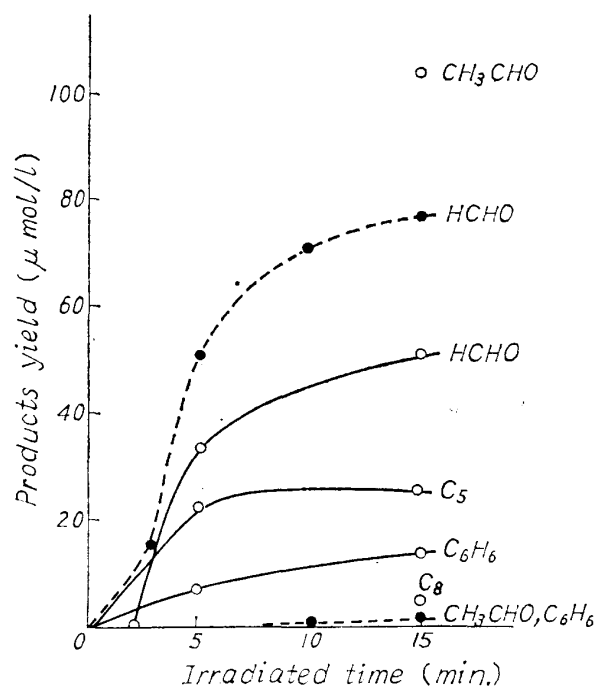
エチレン水溶液の初濃度 3.99mmol/l を試料としてメタンの場合と同様 15°C において 304kc の超音波を36Wで照射した結果を Fig. 5 に示した. これによるとエチレンは熱分解のときと同じく  $\text{C}_2\text{H}_2$  を主反応生成物としてその他  $\text{C}_5$  または  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_7$  の炭化水素が検出され, また水溶液のため HCHO の生成も認められ, これらはさらに低濃度になるとメタンの場合と同様 Table 3 にみられるようになりかなり多量の生成量となる.

ここで  $\text{C}_2\text{H}_2$  は照射初期において急激に生成され照射時間とともにその量を減少し, これに代って2次的反応生成物と考えられる  $\text{C}_7$  の炭化水素が増加して来る.



**Fig. 5.** Sonolysis products in aqueous ethylene solution.

$[C_2H_4] = 3.99 \text{ mmol/l}$   
Frequency : 304kc  
Sound intensity : 36W (1.9W/cm<sup>2</sup>)  
Irradiated temp. : 15°C



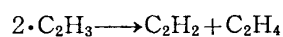
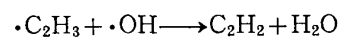
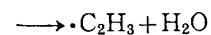
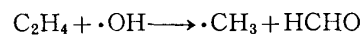
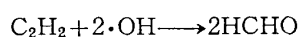
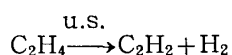
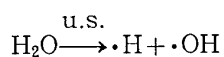
**Fig. 6.** Sonolysis products in aqueous acetylene solutions.

$[C_2H_2] = 24.1 \text{ mmol/l}$   
 $[C_2H_2] = 1.4 \text{ mmol/l}$  (broken line)  
Frequency : 304kc  
Sound intensity : 36W (1.9W/cm<sup>2</sup>)  
Irradiated temp. : 15°C

**Table 3.** Sonolysis products in aqueous solution of ethylene.

Frequency : 304kc  
Sound intensity : 36W (1.9W/cm<sup>2</sup>)  
Irradiated temp. : 15°C

Ethylene initial conc. (mmol/l)	Irradiated time (min)	Products yield ( $\times 10^{-2} \text{ mol}\%$ )			
		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>5,6</sub>	C <sub>7</sub>	HCHO
3.99	5	174.8	1.25	7.82	10.03
	10	13.3	1.45	—	12.53
	15	13.0	1.14	28.85	25.09
0.94	5	—	3.40	27.21	117.0
	10	77.9	2.13	56.80	127.6
	15	41.3	0.74	87.70	205.0
0.19	5	238.9	5.26	3.68	—
	10	154.2	2.10	1.57	1158
	15	66.2	trace	trace	1158



**Table 4.** Sonolysis products in aqueous solution of acetylene.

Frequency : 304kc

Sound intensity : 36W (1.9W/cm<sup>2</sup>)

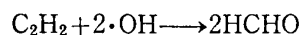
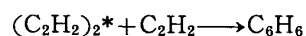
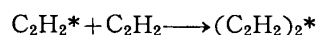
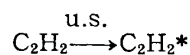
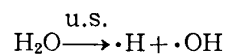
Irradiated temp. : 15°C

Acetylene initial conc. (mmol/l)	Irradiated time (min)	Products yield (×10 <sup>-2</sup> mol%)					
		CH <sub>3</sub> CHO	HCHO	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>
24.1	5	0	17.7*	3.34	9.81	0.26	0
	15	42.7	26.6*	5.80	10.81	0	1.53
1.4	5	0	35.2	0	0	0	0
	10	9.07	51.1	0.71	0	0	0
	15	13.57	55.0	0.71	0	0	0

\* Acetylene initial conc. 18.0mmol/l

**3) アセチレン**

アセチレン水溶液にも上述と同様の条件で 24.1mmol/l の試料に超音波照射を行なうと HCHO, CH<sub>3</sub>CHO, C<sub>5-8</sub> の炭化水素, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 等が検出され, このアセチレンの場合も メタン, エチレン のときと同様試料濃度の稀薄な方 (1.4mmol/l) がキャビテーション気泡中の OH radical 濃度が高くなるため HCHO の生成は大となり, 試料濃度すなわちアセチレン濃度が高い場合には HCHO の生成は減少し C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> その他の重合物の生成をみるようになる. (Fig. 6, Table 4)

**B. アルコール水溶液**

アルコール水溶液に対する超音波の影響を調べるためにメタノール, エタノール, イソプロパノールそれぞれの水溶液に超音波 (304kc, 50W) を 15°C で10分間照射

**Table 5.** Sonolysis products in aqueous solutions of alcohols.

Frequency : 304kc

Sound intensity : 36W (1.9W/cm<sup>2</sup>)

Irradiated temp. : 15°C

Irradiated time : 10min

Products yield (×10 <sup>-4</sup> mol%)			
Alcohol	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH
Initial conc. mol/l	2.48	0.17	0.11
CH <sub>4</sub>	30.6	410	1113
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.47	17.8	68.7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.94	173	166
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.43	105	149
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	—	—	91.4
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	—	1.26	—
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	—	7.88	25.0
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0.07	1.40	2.62
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	—	1.60	2.91
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0.11	2.04	7.72
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0.05	17.6	—
CH <sub>3</sub> OH	—	282	—
HCHO	127	517	419

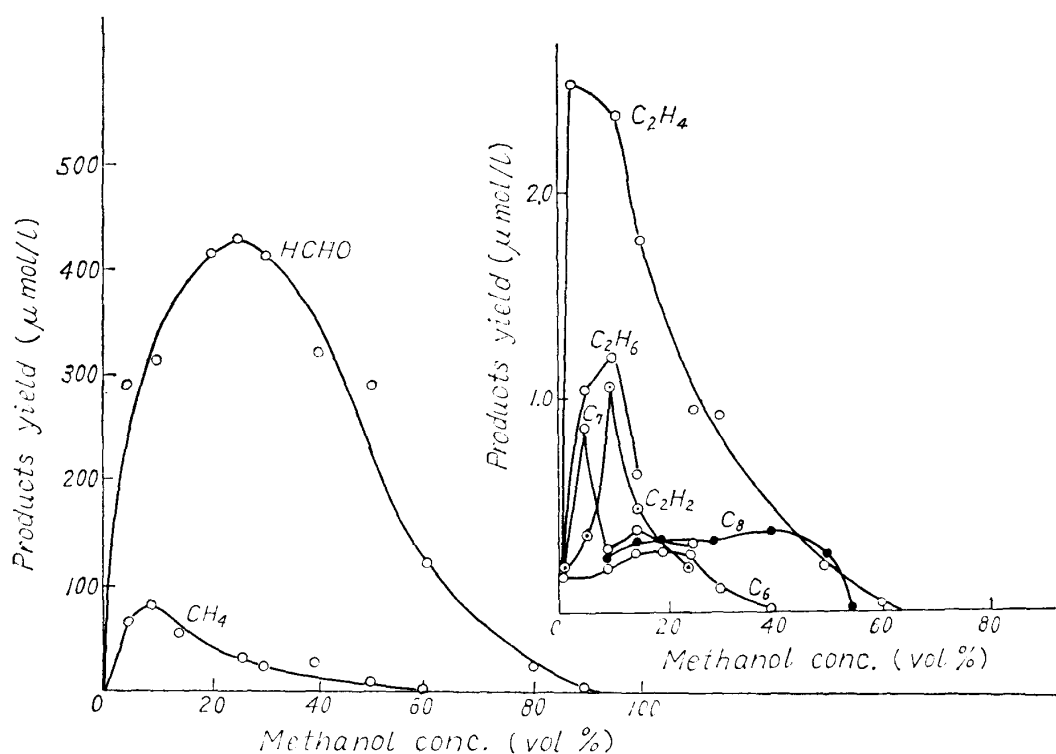


Fig. 7. Effect of initial methanol concentration on products yield.

Frequency : 304kc

Sound intensity : 27W ( $1.5\text{W}/\text{cm}^2$ )

Irradiated temp. :  $15^\circ\text{C}$

Irradiated time : 10min.

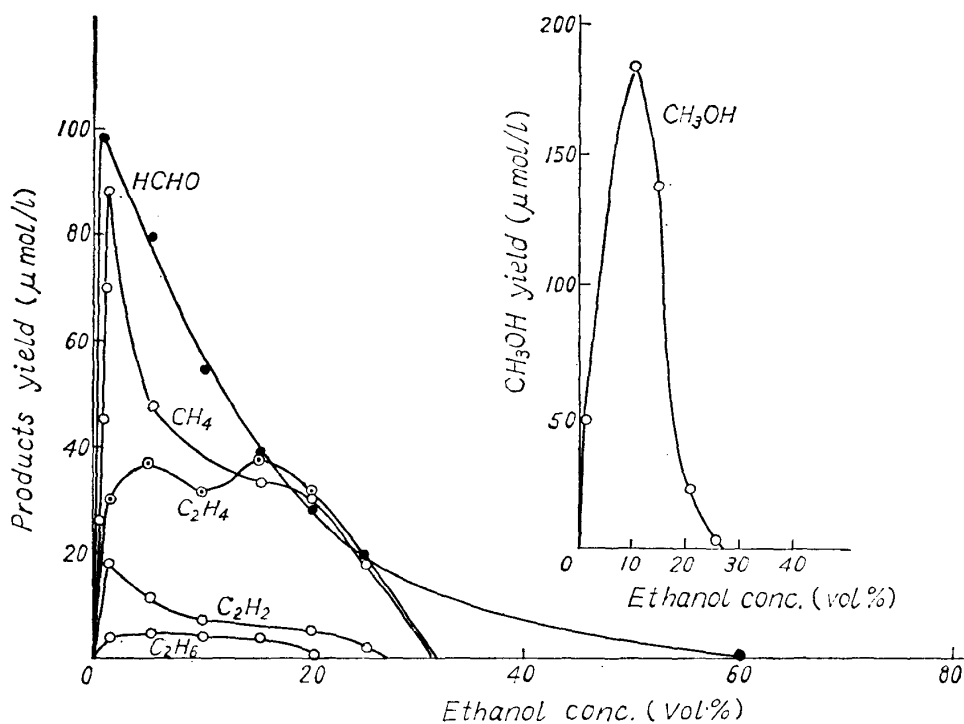


Fig. 8. Effect of initial ethanol concentration on products yield.

Frequency : 304kc

Sound intensity : 50W ( $2.7\text{W}/\text{cm}^2$ )

Irradiated temp. :  $15^\circ\text{C}$

Irradiated time : 10min.

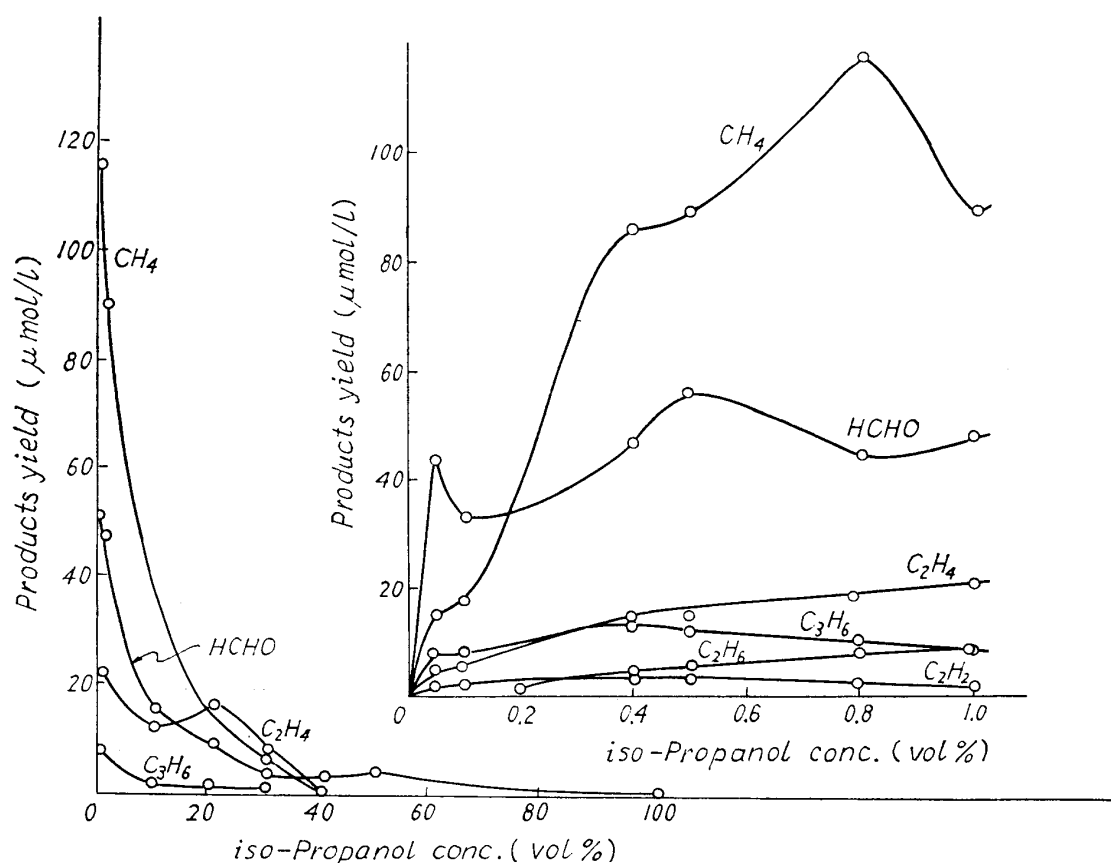


Fig. 9. Effect of initial iso-propanol concentration on products yield.

Frequency : 304kc

Sound intensity : 50W ( $2.7\text{W}/\text{cm}^2$ )

Irradiated temp. :  $15^\circ\text{C}$

Irradiated time : 10min.

し、生成物を調べたが Table 5 でみられるようにメタノールからは  $\text{HCHO}$ ,  $\text{CH}_4$  の生成量が多く、エタノールからはメタノールに比べて  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  などの分解重合炭化水素が多く得られ、またこれら分解重合物の種類も多く、そのほか  $\text{CH}_3\text{OH}$  の生成量がかなりの量認められた。しかし  $\text{CH}_3\text{CHO}$  の生成は認めることが出来なかった。イソプロパノールからは  $\text{C}_3\text{H}_6$  が生成されるが、エタノールと同じく  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  などの分解重合炭化水素が多いことが知られる。

#### a) 濃度変化の影響

Fig. 7, 8, 9 のそれぞれに各アルコールの水溶液濃度と分解生成物の生成量との関係を示したが、いずれのアルコールの場合も最大の照射分解生成物量を与える独自の試料濃度を持っており、その濃度はメタノールが最も大きく、エタノール、イソプロパノールの順に濃度は低濃度に移動している。これによると  $\text{CH}_4$  の生成はメタノール 10vol% ( $2.48\text{mol/l}$ )、エタノール 1vol% ( $0.17\text{mol/l}$ )、イソプロパノール 0.8vol% ( $0.105\text{mol/l}$ )、ま

た  $\text{HCHO}$  の生成についてみると、メタノール 25vol% ( $6.19\text{mol/l}$ )、エタノール 0.5vol% ( $0.086\text{mol/l}$ )、イソプロパノール 0.5vol% ( $0.065\text{mol/l}$ ) の各濃度について最大生成量を与えている。

従って先述の Table 5 に示したごとく生成量を mol% で表わせばメタノールからの異常に多い  $\text{HCHO}$  の生成量も納得のいく値となる。

さらにまたこのアルコールの超音波分解においても水の存在は不可欠であり、メタノール 90vol%、エタノール 60vol%、イソプロパノール 40vol% でそれぞれ分解生成物は全く得られなくなり、この濃度もやはりメタノールが最も大きい。

これらのことについては、若しキャビテーション気泡中の  $\text{OH}$  radical 濃度と溶質の分解によって得られる radical の濃度との割合が一定であるとき最大収量の生成物が得られるものと仮定するならば、メタノールでは  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  などの radical 生成が主と考えられるが、エタノールではその他  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



やさらにこれらが分解されて、反応にあずかる radical の生成も考えられ、最大分解量を与えるエタノール濃度はメタノールの場合より小さくなり、イソプロパノールになるとこれがより著しくなるためさらに低い濃度へ移

動すると推測することが出来る。そしてまたアルコール濃度が稀薄な場合には溶質より生じるアルキル radical 等の濃度が小さすぎて分解生成物の量も少ないのは当然であるが、アルコール濃度が濃厚すぎても OH radical 濃度に対して相手の radical 濃度が大きくなりすぎ、結局は OH radical 濃度の著しく小さい時と同じになり生成物が得られないものと思われる。

#### b) 超音波照射強度の影響

メタノール水溶液に超音波 (304kc, 25~75W) を照射したときの  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCHO}$  の時間的生成量の変化は Fig. 10 (a), (b) に示すようになり、25Wでは直線的関係を示し、50W, 75WではS字型曲線のとなることはメタン水溶液の場合に説明したのと同様であり、いずれも25Wでは生成量は少なく50Wで最大であり、75Wになると逆に生成物量は減少する。このことは超音波強度が高くなることによって  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCHO}$  がさらに2次的な反応を起してさらに複雑な生成物へ移るためと考えられる。

エタノール水溶液についても同様の関係にあることは Fig. 11 で明らかである。

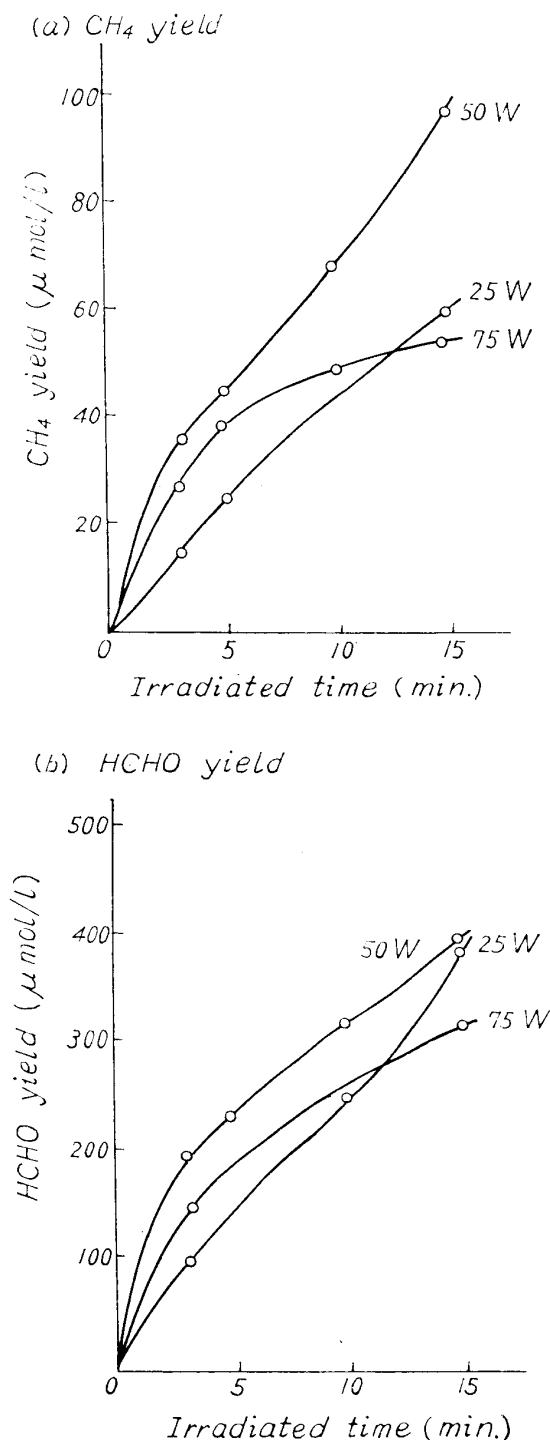


Fig. 10. Effect of sound intensity on  $\text{CH}_4$  and  $\text{HCHO}$  yields aqueous methanol solution.

$[\text{CH}_3\text{OH}] = 6.2\text{mol/l}$   
Frequency : 304kc  
Irradiated temp. : 15°C

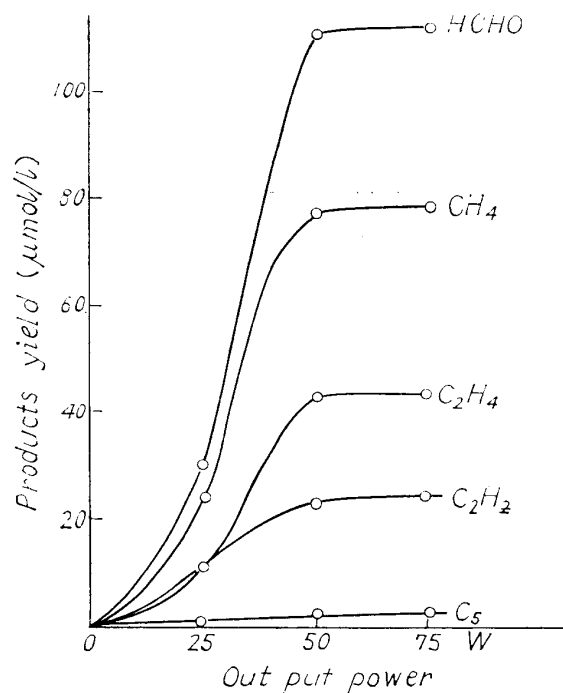


Fig. 11. Effect of sound intensity on products in aqueous ethanol solution.  
 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0.17\text{mol/l}$   
Frequency : 304kc  
Irradiated temp. : 15°C  
Irradiated time : 10min.

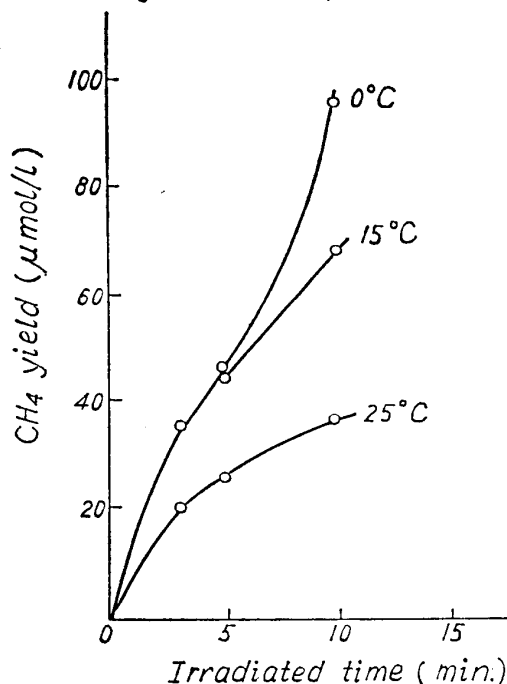
#### c) 温度の影響

アルコール水溶液に対する照射温度の影響はメタン水溶液の場合と同様、温度の高い方が多少とも生成量は増

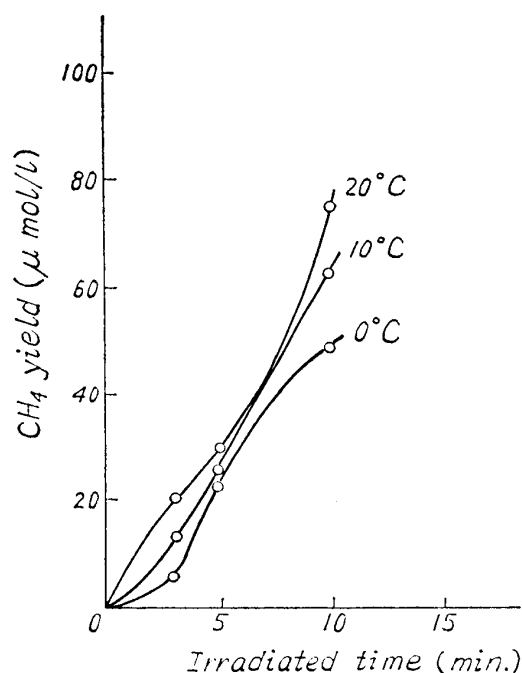
加の傾向を示すが大きな変化はない。しかしメタノールの場合に限って温度の高い場合に  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCHO}$  の生成量は逆に減少している。これは恐らく超音波強度の大きくなった場合と同様、2 次的反応への移行のためと考えられ、これが比較的温度の低いところで起るものと考えられる。

Fig. 12 (a), (b), (c) に  $\text{CH}_4$  の生成量についての

(a)  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 6.2 \text{ mol/l (25 vol \%)}$



(b)  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0.17 \text{ mol/l (1 vol \%)}$



(c)  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}] = 0.066 \text{ mol/l (0.5 vol \%)}$

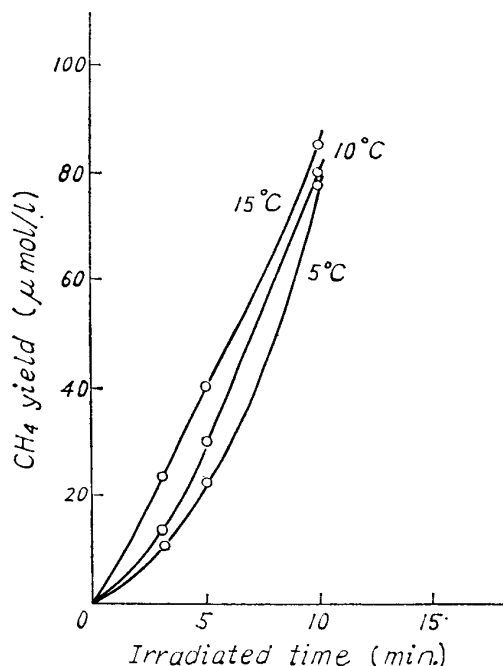


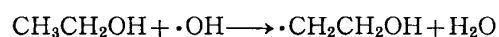
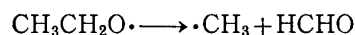
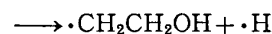
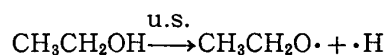
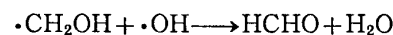
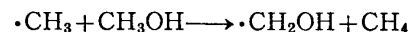
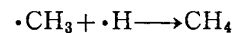
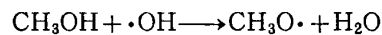
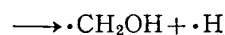
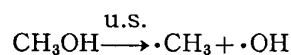
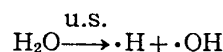
Fig. 12. Effect of irradiated temperature on  $\text{CH}_4$  yield in aqueous solutions of alcohols.

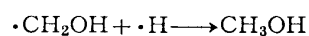
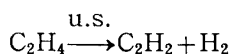
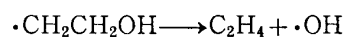
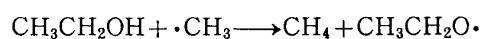
Frequency : 304kc

Sound intensity : 50W (2.7W/cm<sup>2</sup>)

各アルコール水溶液の照射温度の影響の結果を示すが、メタノールを除きエタノール、イソプロパノールの各水溶液は、よく似た関係となっている。

以上のことなどからメタノール、エタノール水溶液の超音波分解における反応機構には次のようなものを推測した。





### III 総 括

超音波照射下におけるガス状炭化水素およびアルコールの化学的变化を調べるためにメタン、エチレン、アセチレン、メタノール、エタノール、イソプロパノールのそれぞれの水溶液を試料とし、304kcの超音波の照射強度ならびに照射温度を変化させて種々の試料濃度に対して照射実験を行なった。

いずれの試料の場合も、水の分解により生ずる OH radical によって分解反応が促進され、これらの時間曲線は総て緩慢活性化触媒反応の S 字型曲線の傾向を示し、超音波照射強度 (25~80W)、照射温度 (室温附近) の増加によって、この OH radical の触媒作用の強まることを推測し得た。

また各試料水溶液ともに照射生成物の最大収量を与える独自の試料濃度を持ち、アルコールにおける  $\text{CH}_4$  の生成を例にとると、メタノールが 10vol% と最も大きい濃度で最大収量を与え、次いでエタノールは 1vol%、イソプロパノールは 0.8vol% で最大収量を示す。そしてまた、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{HCHO}$  などの総ての分解生成物が全く得られなくなる濃度もメタノールが最も大きく 90vol%、

エタノール 60vol%、イソプロパノール 40vol% の順となり、超音波分解には水の存在が不可欠であり、超音波照射強度が強くなり、さらに照射温度が高くなると分解反応は 2 次的反応へ移行し、初期分解生成物は次第に減少して重合炭化水素の生成が増加することなどを知った。(1969年8月30日受理)

### 文 献

- 1) 久保田・萩原：京都府立大学学術報告 (理学および家政学), 3, No. 5, B139 (1963).
- 2) 久保田・萩原：京都府立大学学術報告 (理学・生活科学・福祉学), No. 15, 49 (1964), No. 16, 17 (1965), No. 17, 25 (1966), No. 18, 29 (1967), No. 19, 57 (1968).
- 3) 久保田・萩原：京都府立大学学術報告 (理学・生活科学・福祉学), No. 19, 58 (1968).
- 4) Satya Prakash, Sheo Prakash : Nature, **191**, 1292 (1962).
- 5) E. M. Lapinskaya, M. A. Khenokh : Zh. Obshch. Khim., **23**, 1464 (1953).
- 6) M. Anbar, I. Pecht : J. Phys. Chem., **68**, 1462 (1964).
- 7) “化学の領域” 増刊33, (南江堂) 93 (1958).
- 8) Malmberg, et al. : Microchem. Acta, 210 (1959).